

Publication number: JP2003523457T

Publication date: 2003-08-05.

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **C08K3/40; C08G79/04; C08G79/14; C08L85/02; C08L101/04; H01S3/06; H01S3/16; C08K3/00; C08G79/00; C08L85/00; C08L101/00; H01S3/06; H01S3/16; (IPC1-7): C08G79/14; C08K3/40; C08L85/02; C08L101/04; H01S3/06**

- european: C08G79/04; C08L85/02

Application number: JP20010560484T 20000308

Priority number(s): US20000507582 20000218; WO2000US02536 20000308

Also published as:



WO0161797 (A1)

US6292292 (B1)

EP1275179 (A0)

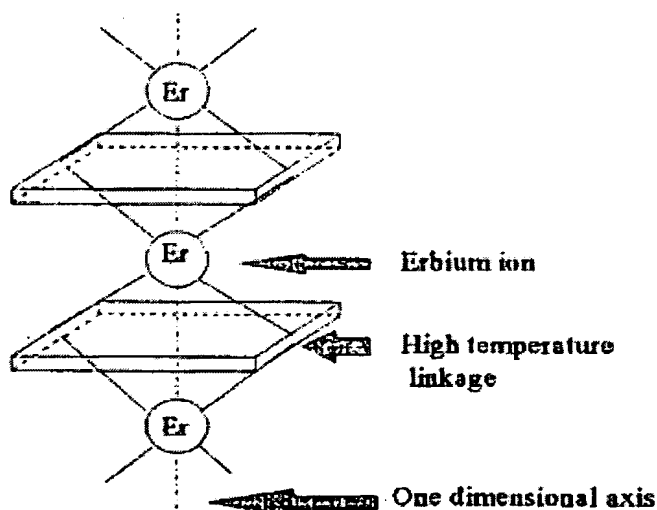
CA2400283 (A1)

CN1222090C (C)

Report a data error here

Abstract not available for JP2003523457T  
Abstract of corresponding document: **US6292292**

Disclosed are cost-effective, compact, optically pumped, high gain, rare earth polymer materials such as, erbium (Er<sup>3+</sup>) perfluoro polymers, optical fibers made from the materials and waveguide amplifiers made from the materials having low-loss at telecommunications wavelengths for operation in communications network systems. The polymer amplifier is based on the use of novel high performance rare earth (RE) polymer materials. The new discovered highly transparent RE polymer materials are directly synthesized at high RE ion concentrations (~10<sup>20</sup>-10<sup>21</sup> rare earth ion/cm<sup>3</sup>~10% wt) with each metal ion encapsulated and physically buffered by insulating, covalently bonded, perfluorinated phosphate ligands that then form the high temperature stable, polymer backbone matrix. This is distinctly different from widely studied inorganic glasses and single crystals where RE ion salts are doped directly into the host but only to relatively low levels (<0.1% wt).



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-523457

(P2003-523457A)

(43) 公表日 平成15年8月5日(2003.8.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 79/14		C 0 8 G 79/14	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/40		C 0 8 K 3/40	4 J 0 3 0
C 0 8 L 85/02		C 0 8 L 85/02	5 F 0 7 2
101/04		101/04	
H 0 1 S 3/06		H 0 1 S 3/06	B
		審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2001-560484(P2001-560484)  
(86) (22) 出願日 平成12年3月8日(2000.3.8)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年8月19日(2002.8.19)  
(86) 国際出願番号 PCT/US00/02536  
(87) 国際公開番号 WO01/061797  
(87) 国際公開日 平成13年8月23日(2001.8.23)  
(31) 優先権主張番号 09/507, 582  
(32) 優先日 平成12年2月18日(2000.2.18)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 フォトン・エックス インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州  
19355 マルバーン グレート バレー  
パークウェイ 291  
(72) 発明者 ガリト、アンソニー・エフ  
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州  
19087 ラドナー、ロック・ローズ・レー  
ン 106  
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外3名)

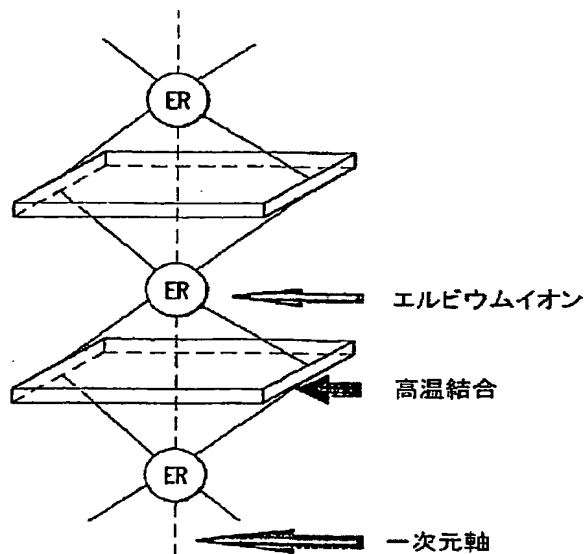
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類ポリマー光学増幅器またはファイバー

(57) 【要約】

【課題】 標準のシリコンVLSIの製造方法および光ファイバー線引方法を使用した、加工が容易な新規光導波路材を提供すること。

【解決手段】 費用効果的な、小型で、光学的にポンピングされた、高利得の、エルビウム ( $\text{Er}^{3+}$ ) フルオロホスフィネートポリマーのような希土類ポリマー組成物、それから製造された光ファイバー、およびデータ通信ネットワークシステムに動作するテレコミュニケーション波長で低い損失を有する材料から製造された光学増幅器。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

一般組成  $\{XY [OOPRR']\}_n$  の少なくとも1種のポリマーから作られた光学材料であって、式中、

Xは希土類元素であり、

Rは完全ハロゲン化有機基であり、

R'は第2の完全ハロゲン化有機基である、

光学材料。

## 【請求項2】

Xが、エルビウム、ユーロピウム、サマリウム、ジスプロシウム、ネオジム、プラセオジム、ツリウム、およびイッテルビウムからなる群より選択される請求項1に記載の光学材料。

## 【請求項3】

RとR'が一般組成  $C_m F_{2m+1}$  のフルオロアルキル鎖であり、式中  $m \geq 1$  であり、 $R \neq R'$  である請求項1に記載の光学材料。

## 【請求項4】

RとR'が一般組成  $C_m F_{2m+1}$  のフルオロアルキル鎖であり、式中  $m \geq 1$  であり、 $R = R'$  である請求項1に記載の光学材料。

$x = 6$  である請求項5に記載のポリマー。

## 【請求項5】

$R = R'$  であり、組成  $C_6 F_5 O$  のヘキサフルオロフェノキシ基である請求項1に記載の光学材料。

## 【請求項6】

更にフルオロポリマーを含む請求項1に記載の光学材料。

## 【請求項7】

前記フルオロポリマーは、弗素化ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、またはポリテトラフルオロエチレンの誘導体、弗素化アクリレート若しくは弗素化シリコンである請求項6に記載の光学材料。

## 【請求項8】

更に少なくとも1種のハロゲン化ポリマーを含む請求項1に記載の光学材料。

【請求項9】

更に少なくとも1種のフルオロホスフェートガラスを含む請求項1に記載の光学材料。

【請求項10】

請求項1に記載の材料からなるファイバーコアと、より低い屈折率材料からなるファイバークラッドとを具備し、コアークラッド屈折率差は1200-1700nmの光波長でシングルモード伝搬を生ずるに十分に小さい光学増幅ファイバー。

【請求項11】

基体、緩衝膜、および請求項1に記載の材料からなるガイド層膜と、上部クラッド膜とを具備し、前記緩衝膜と上部クラッド膜の屈折率は、ガイド層膜の屈折率より小さく、得られた導波路は、1200-1700nmの光波長でシングルモードを導く光学増幅膜。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、希土類ポリマー組成物、光ファイバー、光導波路、特に、光学増幅導波路およびスプリッターに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

ガラス光ファイバー（GOF）に基づく光通信システムは、通信信号を低減衰で長距離にわたって伝送できるだけでなく、非常に大きなデータ速度または帯域幅容量で伝送できる。この能力は、近赤外波長の $0.85\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、および $1.55\mu\text{m}$ に位置するガラスの低損失ウインドウにおけるシングル光信号モードの伝播から生ずる。エルビウムドープファイバー増幅器（EDFA）が導入されてから、最近の10年では広域ネットワーク（WAN）の標準的データ伝送媒体として、特に陸上および大洋横断通信の基幹として、シングルモードGOFが出現した。さらに、シングルモードGOFの帯域幅性能は、高密度波長分割多重（DWDM）の発達によって非常に向上し、これによって最大160チャネルの異なる波長の光を1つのファイバーに連結することができ、各チャネルはギガバイト／秒のデータを伝送する。さらに、最近の例では、100-チャネルDWDMシステムにおいて1本のファイバーで1テラビット（ $10^{12}$ ビット）／秒の信号伝送が達成された。これらの技術およびその他の技術によって、通信網の帯域幅容量は毎年1桁もの割合で増加している。

**【0003】**

長距離通信の基幹におけるシングルモードGOFの成功によって、光ネットワークの新しい技術が生まれてきた。普遍的な目的は、すべての光システムの音声、映像、およびデータの流れを一元化することであり、WANからより小さなローカルエリアネットワーク（LAN）まで、道路の縁石まで（FTTC）、家庭まで（FTTH）、および最終的にはデスクトップまでの（FTTD）エンドユーザーまで通信信号をファイバーで伝送することである。これらの例は、近年のインターネットの急増およびワールドワイドウェブの使用であり、これには

短距離および中距離用途においてより高い帯域幅性能が要求される。光ネットワークはエンドユーザーに近づいているが、LANステージの出発において、システムは、特に多数のチャネルへの入力信号の分配に関連する多数のファイバーの接続、スプライス、およびカップリングによって特徴づけられる。これらのすべてでは大きな光損失につながる。受入れ難い高損失による不利益を補償するため、現在の解決法ではファイバー長さ約40mで大型の高価なEDFAに頼っている。通常の市販のEDFAのコストは数万ドルまで到達することがある。したがって、米国においてFTTCおよびFTTDを増設するためには、数百万個の増幅器が必要であり、数千億ドルが必要となる。

#### 【0004】

EDFAモジュールは、多数の部品から構成されている。このモジュールの最も重要な部品の1つはエルビウムドープシリカファイバー（EDF）である。現在のEDFは、エルビウム原子の低濃度、光ルミネセンスの消光の原因となるクラスター化、比較的狭い発光バンド、利得スペクトルの高い波長依存性、および小型で平面形状に作製することが不可能であるということにより制限される。熔融シリカガラスホストとその他のガラス（例えばフッ化物ガラス、テルルガラス、およびリン酸塩ガラス）の両方でその他の希土類イオンを使用する方向で研究が行われている。これに関して、これらの研究は溶解性、希土類原子、機械的性質、熱安定性、およびその他の主な性質に関するこれらのガラス媒体の基礎的な材料特性のために制限されてきた。

#### 【0005】

本発明の利点は、以下の好ましい性質を有する希土類フルオロホスフィン酸塩ポリマー材料に基づくものである：

- ・従来の一般的なホストプラットフォームを使用して全体の1500から1600nmウインドウ（およびこれを超える）をカバーできる広範囲の希土類に対する適合性、

非常に高濃度の希土類元素で、それに伴う消光およびアップコンバージョンの不利益がなく、数cm以下の非常に短いファイバーが可能となる、

- ・低い固有の光損失、

- ・シングルモード光ファイバーへの線引きが可能、および
- ・平面導波路用途のためにフィルム状にキャストが可能。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

費用効果的な小型の集積光学系は、この問題の好ましい解決法となるが、現在では存在しない。

#### 【0007】

本発明の目的は、標準的なシリコンVLSI（超大規模集積回路）の製造方法および光ファイバー線引方法を使用しての加工が容易な新規光導波路材を提供することにある。

#### 【0008】

本発明の他の目的は、短距離および中距離通信網システムで低損失を有するファイバー増幅器およびそのための材料を製造することにある。

#### 【0009】

本発明の目的は、高い信号－ノイズ比を維持しつつ、入力信号の増幅と分配を結合する低損失スプリッターである集積光学部品を製造することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

費用効果的な、小型で、光学的にポンピングされた、高利得の、エルビウム ( $\text{Er}^{3+}$ ) フルオロホスフィネートポリマーのような希土類ポリマー組成物、それから製造された光ファイバー、およびデータ通信ネットワークシステムに動作するテレコミュニケーション波長で低い損失を有する材料から製造された光学増幅器が開示される。このポリマー増幅器は、新規な高性能希土類 (RE) ポリマー材料の使用に基づくものである。高度に透明なREポリマー材料高REイオン濃度 ( $\sim 10^{20} - 10^{21}$  希土類イオン/cm<sup>3</sup>  $\sim 10$ 重量%) で直接合成される。それぞれの金属イオンは、絶縁性の、共有結合された、過フッ化ホスフェート配位子により封入され、物理的に緩衝とされている。この配位子は、そのとき高温安定性の、ポリマー骨格マトリクスを形成している。これは、REイオン塩がホストに、比較的低レベル (< 0.1重量%) ではあるが、直接ドーブされ

ている、広く研究されている無機ガラスおよび単結晶とは明確に異なる。

#### 【0011】

図1に示されているREポリマー材料は、数式モデル化およびコンピューターシミュレーションを用いて、集積光学回路素子に使用するように設計されている。このREポリマー材料を用いると、ポリマー増幅器の長さは、 $> 5 \text{ dB/cm}$ の極めて高い利得係数のため、数cm短くすることが出来る。プレーナ型導波路構造に用いた、費用効果的なVLSI法への補助として、標準の低コストファイバー線引き方法が、ファイバー増幅器素子を製造し、更に最終集積光学デバイスのコストの低減を実現するために使用される。

#### 【0012】

REポリマー材料の使用は、幾つかの新規な特性及び利点をデバイスに与える。これらは、均一に分布する高RE濃度、強化された光遷移モーメント、制御し得る崩壊速度及び分岐比、新規なエネルギー移動効果、及び近赤外領域にわたる比較的低い光学損失を含む。これらの臨界的特徴の組合せは、標準のREードープのシリカガラス及び無機結晶には利用出来ない。

#### 【0013】

REポリマー系は、多くの顕著な材料特性を有している。これらは、標準的な有機法による簡単な2段階合成；合成の修正が容易であること；標準的な方法によるプレーナ型導波路の製造が容易であること；様々なクラッディング材料との適合性；高い熱的、機械的、および光安定性；および室温動作可能であることである。更に、新規なREポリマーは、簡単なキャスト法および標準のスピンコーティング法により、高度に透明な薄膜を容易に形成する。コンパクトな光学増幅デバイスのためには、シリカガラス及び無機結晶系は、REポリマー材料よりも劣っている。

#### 【0014】

RE含有ポリマーの成功への道は、平坦ではない。その理由は、基本的かつ固有なものである。一般の有機ポリマーは、O-H伸縮 ( $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) 及びC-H伸縮 ( $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) 振動のような、高周波光学フォノンを含む。これらの振動は、光学的に励起されたREイオンからの電子励起エネルギー



の、フォノンの助けによる非放射的除去において、支配的な役割を果たしている。REの準安定状態のそのような非放射的崩壊は、RE含有材料の放射効率を減少させ、その結果、増幅デバイスの性能をかなり劣化させる。このことは、基底と準安定電子状態の間の比較的小さいエネルギーギャップのため、 $\text{Er}^{3+}$ の場合に特に強い。更に、同じO-H及びC-H振動の高次の倍音もまた、標準のポリマー光ファイバー及び導波路に見られる全近赤外領域にわたる、受け入れ難い高い光吸収損失の原因である。このように、フォノンの助けによる非放射的崩壊の同じ解決法は、当然、光ポリマーの不所望の吸収損失に適用される。

#### 【0015】

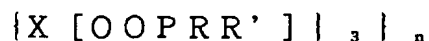
超高利得ポリマー光ファイバー増幅器を達成し、これらの基本的問題への解答を提供するために、本発明者らは、活性導波コア材料として、新規なREフルオロホスフィネートを採用する。これらの材料では、すべての通常の高周波O-H及びC-H結合は、かなり減少した周波数の振動 ( $\sim 1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ) を有するC-F結合により置換される。幾つかの一般的等級の、光増幅器の用途のための高度に光学的に透明なREパーフルオロポリマーが記載される。これらのポリマーのREイオン濃度は、 $10^{20}-10^{21}\text{ REイオン}/\text{cm}^3$  のオーダーで、比較的高い。同時に、本発明者らは、クラッド材料として使用される様々な他のフルオロポリマーを、本発明の新規なREフルオロポリマーと同定した。 $\text{Er}^{3+}$ に加えて、すべての他のRE金属イオンをこのように高濃度で封入することが出来る。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

希土類ポリマー組成物のための好ましい材料は、下記一般式の1つである。

#### 【0017】



式中、Xは希土類元素である。適切な希土類元素として、エルビウム、ユーロピウム、サマリウム、ジスプロシウム、ネオジム、プラセオジム、ツリウム、およびイットルビウムがある。これらの材料の混合物もまた、考えられる。すべての他の希土類イオンもまた、本発明の意図の範囲内にある。Rは、好ましくは完全

ハロゲン化有機基であり、 $R'$  は他の完全ハロゲン化有機基であり、 $R$  と同一でも異なっているもよい。

#### 【0018】

$R$  と  $R'$  は、一般組成  $C_m F_{2m+1}$  のフルオロアルキル鎖であり、式中  $m \geq 1$  であり、 $R = R'$  または  $R \neq R'$  である。他の特定の基は、組成  $C_6 F_5 O$  のヘキサフルオロフェノキシ基である。

#### 【0019】

ポリマーの組成としては、弗素化ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、フルオロアクリレート、フルオロシリコーン、及びCYTOP（登録商標：旭ガラス社）及びTHV（登録商標：3M社）のような分岐フルオロポリマーを含む、市販されているフルオロポリマーがある。

#### 【0020】

前述の組成物は、光ファイバーのコアを形成するために使用することができる。コアは、コアよりも屈折率が低い好適な材料で覆うことができる。コアとクラッドの屈折率差は、波長が1200～1700 nmの場合にシングルモード伝播となるのに十分小さくてよい。

更に、前述の組成物は光増幅フィルムの製造に使用することができ、その光増幅フィルムは、基板と、緩衝フィルムと、ガイド層と、上部クラッドフィルムとを含み、緩衝フィルムと上部クラッドフィルムの屈折率がガイド層フィルムの屈折率よりも小さく、波長1200～1700 nmでシングルモードを導く導波路が得られる。

#### 【0021】

希土類（RE）導波路増幅器は、基本的な3準位および4準位レーザー遷移の原理で動作する。導波路増幅器のシングルパスの利得は、計算される基礎的なパラメータである。ほとんどの種類のレーザーシステムと同様に、REポリマー導波路の増幅は3準位モデルで表すことができる。図2は、 $Er^{3+}$  イオンに関するそのようなモデルのエネルギーレベル図を示している。

#### 【0022】

増幅器では、REイオンは基底状態の準位1から始まる。次に、 $1 \rightarrow 2$  の遷移

エネルギーに等しいエネルギー  $h\omega_p$  を有するフォトンのポンプビームによって電子が準位2まで励起する。続いて、イオンは迅速に非放射的崩壊によって、系の準安定状態である準位3に移る。この状態の寿命は非放射的崩壊と比べると非常に長い。その結果、反転分布が準位3で生じる。次に、イオンのそばをシグナルビームが通過すると、同じシグナルエネルギー  $h\omega_p$  を有するフォトンの放出が誘導される。この誘導による崩壊は、準位3から基底状態である準位1への崩壊である。

#### 【0023】

REイオンを発色団として封入することの最も顕著な利点の1つは、種々の電子の励起状態の多様体を制御する能力である。発色団ユニットの周囲の有機配位子と中央のREイオンの間に光エネルギーの移動メカニズムが存在し、そこでは、発色団配位子による選択的吸収（「集光」）と、その後のRE部位へのエネルギーの移動により、REの励起状態は分布し得る。この移動は単位効率に近づくことが出来、その結果、裸のREイオンの  $10^4 \sim 10^5$  倍、吸収断面積を増加させることが出来る。

#### 【0024】

この過程が図3に示されており、発色団配位子の一重項バンドが最初にポンプ光によって励起され、次に系内の交差部（IC）を介してボトルネックの三重項状態に非放射的崩壊することが示されている。基底状態にもどる放射的遷移はスピン禁制遷移であり、そのためカプセル化されたREイオンにエネルギーが移行することによって発色団配位子が緩和することができる。このエネルギー移動は、再び発色団設計によって、配位子の三重項状態とRE蛍光遷移の上限との間のエネルギーギャップを調整することによって最大とされる。

#### 【0025】

光導波路の光減衰係数は、伝送される信号の光強度を決定する。光学ポリマーの光損失に寄与する種々の要因は、内因的および外因的な損失に分けることができる。内因的（固有）損失としては、ポリマー材料の振動吸収、電子移動吸収、およびレイリー散乱が挙げられる。外因的（不純物）損失としては、不純物による吸収、ほこりおよび微細空隙による散乱、およびファイバーのパラメータの欠

陷が挙げられる。外因的損失は、材料加工およびファイバー製造と関連があり、そのため各手順を完全にすることによってこの損失は軽減することができる。内因的損失は材料と関連があり、材料組成を大きく変更しなければ軽減することはできない。

#### 【0026】

標準的な光学ポリマー材料は、炭化水素（C-H）構造を基礎としている。典型的な例はポリメタクリル酸メチル（PMMA）であり、これはC-H振動上音モードから生じる最大吸収の間で570 nm、650 nm、および780 nmに位置する3つの主な損失ウインドウを有する。光学品質の高い試料では、650 nmにおける主ウインドウは、110 dB/kmの測定された最小損失を示し、これは理論的限界の106 dB/kmに非常に近い。PMMA中の脂肪族炭化水素の分子振動は、光学ポリマー導波路の主要な内因的損失要因である。基本CH振動は3.2  $\mu$ mで生ずる。可視波長領域の減衰損失は、CH吸収の5次～7次の高次の倍音により主として影響される。650 nmウインドウでは、CH吸収は全損失に対して約90 dB/kmを寄与する。近赤外領域では、最小損失は $10^4 \sim 10^5$  dB/kmを超え、そのため3つの通信波長850 nm、1300 nm、および1550 nmにおいて使用する場合、これらに基づく標準的な光学ポリマーおよびRE発色団構造は除外される。

#### 【0027】

倍音吸収帯の強度は、それぞれの連続する倍音で1桁ずつ減少する。水素がより重い原子に置き換えられると、基本振動および続く倍音の波長がより長波長の領域にシフトするであろう。近赤外領域に影響を与えるより高次の倍音の次数がより高くなると、振動吸収は明らかに減少する。

#### 【0028】

実際、短波長のO-H結合およびC-H結合が、10  $\mu$ mで著しく長い基本伸縮振動を有するC-F結合に置き換えられると、得られるフルオロポリマー導波路は、近赤外範囲で事実上平坦な分散で、10 dB/kmの減少した損失を示す。フルオロポリマーの損失に対して主に寄与する要因は、フッ素化ポリマー導波路の測定に基づき、波長依存性の構造的な導波路の欠陥とレイリー散乱 $\alpha_R = 9$

・  $5 (568/\lambda)^4$  dB/kmである。電子吸収に起因する損失は、分子振動による吸収として通常は無視される。C-F振動上音は可視領域では基本的に存在せず、近赤外領域では通常は1500nm付近でさえも1dB/kmをかなり下回る強度となる。その結果、過フッ素化ポリマー導波路の全理論損失は近赤外で10dB/kmに近づき、ほとんどの可視スペクトルでは25dB/km未満となる。

#### 【0029】

受動光導波路用の種々のフルオロポリマーが直接利用のために開発されており、例としては、例えばエーテル、パーフルオロメチル、およびクロロで置換された、ポリテトラフルオロエチレン、アクリレート、シリコーン、ポリイミド、ならびにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) およびポリフッ化ビニリデン (PVDF) のコポリマーおよびターポリマーが挙げられる。

#### 【0030】

ポリマーファイバー導波路コア材料のO-H結合およびC-H結合のC-F結合による置換は、RE系のすべての放射効率に対し、極めて重要である。O-H伸縮振動 ( $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) およびC-H伸縮振動 ( $\sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ ) は、フォノンで促進された、励起REイオンからの電子励起エネルギーの非放射的な除去に、重要な役割を果たす。このようなRE準安定状態の非放射性崩壊によって放射効率が低下し、そのため増幅器の装置性能がかなり低下する。フォノンで促進された崩壊は、準安定状態と基底状態の間のエネルギーギャップを広げるために必要なフォノン数が増加するにつれて指数関数的に減少する。新規REパーフルオロポリマーでは、高周波数O-H結合およびC-H結合は非常に低い周波数振動 ( $\sim 1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) を有するC-F結合で置き換えられ、そのためRE部位で長い準安定寿命 ( $\sim 1 \sim 10 \text{ ms}$ ) が得られる。

#### 【0031】

光増幅用途のための2つの一般的な等級の高光学透明性REパーフルオロポリマーの設計および合成が開示されている (図1)。基本パーフルオロホスフェート構造では、O-H結合およびC-H結合の導入が避けられ、C-F結合が使用される。これらの新規ポリマー中の $\text{Er}^{3+}$ イオン濃度は、イオン $10^{21}$ 個/

$\text{cm}^3$  と比較的高い。市販のクラッド材料用フルオロポリマーと本発明の新規 RE パーフルオロポリマーの併用も開示される。 $\text{Er}^{3+}$  に加えて、RE 金属イオンをどちらも単独および組み合わせて、基本ポリマー構造中に高濃度で封入させることができる。

#### 【0032】

新規材料の放射性が測定され、特性決定が行われる。これらの RE 発色団の基本構造は、分子の「配位シェル」によりカプセル化された、分離した単独の RE イオンから構成されている。このようなシェルを形成するために、過フッ素化有機ホスフィン酸塩配位子が酸素などの配位ドナー原子とともに使用され、これは RE イオンと化学的に結合し、RE イオンを分離するだけでなく、RE イオンの物理化学的バリアを形成する。これらの RE ポリマーは、受動クラッド材料として好適な高温過フッ素化ポリマーと適合性を有する。クラスター化や寿命の短縮などの望ましくない影響なしに、約  $10^{20} \sim 10^{21}$  個/ $\text{cm}^3$ 、約 10 重量 % の RE イオン濃度が実現された。これらの比較的高い濃度値は、シリカガラスおよび無機結晶に一般的な限度 0.1 % に匹敵するものである。

#### 【0033】

重要なことに、重要な放射性寿命および準安定状態への遷移のための発光断面積を求めるために、ジャッド-オフエルト (Judd-Ofelt) 分析を使用して、 $\text{Er}^{3+}$  パーフルオロポリマーの光学的性質を評価した。簡潔に述べると、数 cm の長さのポリマー導波路についての結果は、長さ 40 m の市販の EDF A に一般的に使用される  $\text{Er}^{3+}$  ドープシリカガラスの結果に、性能において匹敵し得るものである。これらの結果は、RE パーフルオロポリマー材料への選択されたアプローチのための更なる基礎を提供する。

#### 【0034】

以下の実施例は、エルビウムに基づいている。記載された方法は、ユーロピウム、サマリウム、ジスプロシウム、ネオジム、プラセオジム、イッテルビウム等の他のすべての希土類について使用されている方法と同じである。

#### 【0035】

実施例 1 エルビウムビスフルオロホスフィネートポリマー

テトラヒドロフラン11ml中の塩化エルビウム ( $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ( $0.8736\text{g}$ ;  $0.00229\text{mol}$ ) 溶液に、ビスー (ヘキサフルオロフェノキシ) ホスフィン酸 [ $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2\text{POOH}$ ] ( $1.97\text{g}$ ;  $0.00458\text{mol}$ ) を加えた。2.74mlの水に溶解した炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ( $0.475\text{g}$ ;  $0.0034\text{mol}$ ) を攪拌しつつ、滴下した。次いで、溶液を加熱して沸騰させ、テトラヒドロフランを蒸発させた。蒸発が終了に近づくにしたがって、固体エルビウムビスーフルオロホスフィネートポリマー ( $\text{Er}[\text{O}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_2]_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ ) が多量に出現した。固体残渣をろ過し、水で数回洗浄した。室温で空気乾燥した後、わずかにピンク色の白色粉末を、真空オーブン中で $110^\circ\text{C}$ で24時間乾燥した。乾燥後の収率は、 $1.84\text{g}$ であった。分析値:  $\text{ErC}_{24}\text{F}_{20}\text{H}_3\text{O}_1\text{P}_2$ ;  $\text{C}27.16$ ;  $\text{F}35.84$ ;  $\text{P}5.85$ ;  $\text{H}0.28$ ; 及び  $\text{Er}15.78$ ; 実測値:  $\text{C}26.90$ ;  $\text{F}35.38$ ;  $\text{P}5.63$ ;  $\text{H}0.20$ ; 及び  $\text{Er}15.85$ 。

#### 【0036】

##### 実施例2 エルビウムトリスーフルオロホスフィネートポリマー

o-ジクロロベンゼン3mlに溶解したエルビウムビスーフルオロホスフィネートポリマー [ $(\text{C}_6\text{F}_5\text{O})_2\text{POOH}$ ] ( $0.057\text{g}$ ;  $0.13\text{mol}$ ) を加えた。この溶液を窒素下の油浴中でほぼ10分間、 $100^\circ\text{C}$ に加熱した。得られた溶液は、透明であり、ライトピンク色であった。熱を除去すると、溶液は粘性となった。粘性混合物を窒素下に置き、溶媒を徐々に除去した。得られたわずかにピンク色の白色固体を回収し、真空オーブン中で $40^\circ\text{C}$ で一昼夜乾燥した。乾燥後の収率は、 $130\text{mg}$ であった。分析値:  $\text{ErC}_{36}\text{F}_{30}\text{O}_{12}\text{P}_3$ ;  $\text{C}29.73$ ;  $\text{F}39.18$ ;  $\text{P}6.39$ ;  $\text{H}0.0$ ; 及び  $\text{Er}11.5$ ; 実測値:  $\text{C}28.52$ ;  $\text{F}38.94$ ;  $\text{P}6.61$ ;  $\text{H}0.16$ ; 及び  $\text{Er}11.4$ 。

#### 【0037】

##### 実施例3 エルビウムトリスーフルオロホスフィネートポリマー

乾燥アセトン0.5ml中塩化エルビウム ( $\text{ErCl}_3$ ) ( $0.070\text{g}$ ;  $0.077\text{mol}$ ) 溶液に、乾燥アセトン6ml中 [ $(\text{C}_7\text{F}_{15})_2\text{POONa}$ ]

(0.618 g; 0.77 mol)を加えた。得られた溶液を室温で約72時間攪拌し、その後、ライトピンク色の固体を溶液から生じさせ、アセトンを用いて移動させることによりろ過した。乾燥前のトータルの収率は0.581 gであり、生成物の211 mgを水とともに攪拌し、ろ過し、真空オープン中で65℃で乾燥したところ、収率は、190 mgであった。分析値：Er[OOP(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>; C18.91; F63.63; Er5.49; 実測値：C17.26; F60.26; Er5.69。

#### 【0038】

実施例4 エルビウムフルオロアルキルホスフィネートポリマー

乾燥アセトン0.82 ml中塩化エルビウム(ErCl<sub>3</sub>) (0.124 g; 0.45 mol) 溶液に、乾燥アセトン11 ml中[(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>2</sub>POONa] (1.256 g; 1.36 mol)を加えた。形成された固体を約72時間攪拌し、その後、ライトピンク色の固体をろ過し、アセトンで洗浄した。ろ過した固体を真空オープン中で70℃で2日間乾燥したところ、乾燥固体の収率は、1.15 mgであった。分析値：Er[OOP(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>; C18.91; F63.63; Er5.49; 実測値：C17.49; F62.94; Er5.5。

#### 【0039】

実施例5 エルビウムフルオロアルキルホスフィネートポリマー

乾燥アセトン0.4 ml中塩化エルビウム(ErCl<sub>3</sub>) (0.060 g; 0.222 mmol) 溶液に、乾燥アセトン5 ml中[(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>)<sub>2</sub>POONa] (0.615 g; 0.665 mol)を加えた。反応混合物を約72時間攪拌した。ろ過したライトピンク色の固体をアセトンで洗浄し、真空オープン中で65℃で一昼夜乾燥したところ、乾燥固体の収率は、520 mgであった。

#### 【0040】

実施例6 蛍光寿命

実施例5の乾燥した粉末を更に真空オープン中で100℃で乾燥し、得られた粉末を顕微鏡の2つのスライドガラス間に置いた。次いで、このサンプルを、Nd:YAGレーザーを980 nmレーザーにより置換し、モノクロメーターをロ



ングパスフィルターにより置換し、ホトマルチプライヤー管 (PMT) をホトダイオードにより置換したことを除き、図4に示す装置に収容した。ロングパスフィルターは、980 nmの散乱光を阻止するように、しかし、1500-1600 nmの蛍光光をホトダイオードにより捕捉させるように設計されている。このフィルターは、980 nm光が信号に寄与しないように、正常に動作するように設定されている。980 nm光は、矩形波変調プロファイルで、50 Hz 繰返し速度で変調された。この980 nmは、 $\text{Er}^{3+}$  ホスフィネートポリマーの蛍光を刺激し、蛍光の寿命は、オシロスコープで観察された。得られたデータは、シングル指数崩壊に適合しており、寿命は2.57 msecであることがわかった。

#### 【0041】

##### 実施例7 薄膜の製造

実施例5の乾燥した粉末を、10重量%のN, N'-ジメチルアセトアミドに室温で溶解した。次いで、得られた溶液を顕微鏡のスライドガラス上に流し、115℃でオープン内で乾燥し、 $\text{Er}^{3+}$  ホスフィネートポリマーの薄膜を得た。明暗視野の顕微鏡を用いてこの膜を検査し、光学導波路に適切なアモルファス薄膜材料からなることが確認された。

#### 【0042】

##### 実施例8

REポリマー材料を用いた増幅器システムが記載される。通信システムにおける問題となる主要な波長は、1550 nmである。ここでは、980 nmの光によりポンピングされ、1550 nmで動作する $\text{Er}^{3+}$  ホスフィネートポリマーが記載され、分析される。

#### 【0043】

増幅器を特徴づける重要な量は、そのシングルパス利得である。1550 nmのEr遷移は、3-準位レーザー遷移(図2)として動作する。準位2は、上述した発色団配位子の吸収帯である。実験的には、準位2の寿命は、準安定状態(準位3)よりもかなり短く、そのため準位2の安定状態分布は無視し得る。それ故、イオンのトータル数の密度は、 $N = N_1 + N_3$ により与えられ、式中、 $N_1$

は状態 i の分布である。定常状態率の式を解くと、以下のようになる。

【0044】

【数1】

$$\frac{N_1}{N} = \frac{W_{31} + \frac{1}{\tau_3}}{W_{31} + \frac{1}{\tau_3} + W_{12}}, \quad \frac{N_3}{N} = \frac{W_{12}}{W_{31} + \frac{1}{\tau_3} + W_{12}} \quad (1)$$

【0045】

式中、 $N_{12}$  及び  $N_{31}$  は、それぞれ刺激された吸収と、刺激された発光率であり、 $\tau_3$  は準安定状態寿命である。刺激された遷移速度は、下記式により与えられる。

【0046】

【数2】

$$W_{12} = \frac{\sigma_p I_p}{h \nu_p} \quad W_{31} = \frac{\sigma_e I_s}{h \nu_s} \quad (2)$$

【0047】

式中、 $\sigma_p$  は、ポンプ波長における吸収断面であり、 $h \sigma_p$  は、ポンプ光子エネルギーであり、 $I_p$  はポンプ光子強度である。同様に、 $\sigma_e$  は発光断面であり、 $h \sigma_s$  は、シグナル光子エネルギーであり、 $I_s$  はシグナル光子強度である。定常状態分布が(式1)で与えられると、ポンプの発生及び波長の長さ(z方向)に沿ったシグナルビーム強度を導くことが出来る。励起状態の吸収を無視すると、強度の式は、下記式により与えられる。

【0048】

【数3】

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dl_p}{dz} r dr d\phi &= - \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (n(r, \phi, z) \sigma_p N_1 + \alpha_p) I_p r dr d\phi \\
 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{dl_s}{dz} r dr d\phi &= + \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (n(r, \phi, z) \sigma_s N_1 - \alpha_s) I_s r dr d\phi
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

【0049】

式中、 $n(r, \phi, z)$  は、REイオン分布であり、 $\alpha_p$  及び  $\alpha_s$  は、それぞれポンプおよびシグナル波長におけるアンドーフトポリマー導波路の吸収係数である。これらの一次微分式は、定常状態分布密度によって連立され、導波路断面にわたってシグナルおよびポンプ波動関数を積分することにより、かつ四次のランゲクッタ法を実施することにより解くことが出来る。

【0050】

6  $\mu$ m 径の  $Er^{3+}$  パーフフルオロポリマー増幅器の結果は、増幅器の利得対長さ 3 cm の導波路の導波路の幅が、約 30 dB の最大利得を有している。4  $\mu$ m の幅の導波路についての長さに対するシングルパス利得の依存性は、34 dB の最大利得についての最適長さは約 5 cm であり、定型的なシリカガラス EDFA より 3 桁短いことを示している。この特徴は、シリカガラス EDFA (< 0.1 重量%) に比較した、高 RE 濃度 ( $\sim 1020 - 1021$  イオン/cm<sup>3</sup>  $\sim 10$  重量%) の直接の結果である。このように、本発明の RE パーフフルオロポリマーシステムの 1 つの顕著な利点は、それらは数 cm のオーダー及びそれ以下の非常に短い長さの光学導波路に導くことである。

【0051】

上述のように、クラディング材料として、本発明の新規な RE パーフフルオロホスフェートポリマーとともに、様々な市販されているフルオロポリマーを用いることが出来る。最近、新規な低融点フルオロホスフェートガラスおよびその製造法が開発された。これらのガラスは、近紫外から近赤外まで透明である。それらは、緻密であり、化学的に耐性があり、比較的硬質であり、様々な形状及びサイズに容易に製造することが出来る。有機発色団及びポリマー粉末は、280℃でこれらのガラスに容易に導入され、それらを多くの蛍光有機材料のための安定

なホストにする。高光学品質の有機発色団をドープしたフルオロホスフェートガラスハイブリッド材料を得ることが出来た。高濃度の $\text{Er}^{3+}$ ホスフィネートポリマーを、この低融点フルオロホスフェートガラスにドープして、ファイバー導波管コア材料を形成することが出来る。低屈折率のアンドープトフルオロホスフェートガラスは、ファイバークラッド材料として用いることが出来る。この材料は、緻密化することなくファイバーに線引きすることが出来ることが示されている。

#### 【0052】

REポリマーの光学特性が、図4に示す装置を用いて測定される。この装置は、レーザ遷移の準安定状態寿命と発光スペクトルの双方を測定するために用いることが出来る。この実験は、コンピューターの助けによる検出システムとともに、レーザポンプ源を用いている。この検出システムは、PMT、デジタルオシロスコープ、およびモノクロメーターを備えるものである。REポリマーサンプルは、エネルギー遷移アンテナ効果を用いて、ピコ秒のNd:YAGレーザーを用いることによりポンピングされる。このポンプパルスは、励起された準安定状態の寿命よりもかなり短いので、これらの寿命は、蛍光シグナルの動的崩壊をモニターすることにより簡単に測定することが出来る。蛍光シグナルは、ポンプ散乱を最小にするために、入射ポンプビームの方向に垂直に検出される。光が、波長を選択するモノクロメーターに集束され、PMTにより検出される。このシグナルは、デジタルオシロスコープにより記録され、このデータは分析のためコンピューターに送られる。波長範囲にわたりモノクロメーターを掃引し、対応する強度を記録することにより、完全な蛍光スペクトルが得られる。

#### 【0053】

集積能動ポリマー光学導波路素子について確立されているシリコンVLSI法(図5)とともに、標準の溶融ファイバー線引法を用いて、 $\text{Er}^{3+}$ パーフルオロポリマー光ファイバー増幅器/スプリッタを製造することが出来る。REポリマー光ファイバー増幅器は、V溝内に配列され、ピグテイルによりポリマー光学回路に接続することが出来る。この光学回路は、1550nmシグナル及び980nmポンプのための2チャンネル導波路ファイバーカブ

ラー、及び標準光シログラフィーにより形成されたN-チャンネルスプリッターからなる。ファイバー増幅器に連結されるそれぞれのポリマー導波路は、反応性イオンエッチング、及びクラディング上に適切なポリマーで被覆することにより形成される。

#### 【0054】

光ポンプ光のろ過は、導波路の出力端面に、適切なブラッグリフレクタを導入することにより、達成される。スピコートの前に、REポリマーザイル用の堆積によりブラッグリフレクタを形成する周期規則を用いて、シリコン基板がエッチングされる。導波路への及び導波路からの光の結合は、入力カプラーとして他のブラッグ格子を用いることにより達成し得る。加えて、簡単なエンドファイアカップリング、ろ過、及び検出は、容易な他の選択である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

エルビウムフルオロホスフネートポリマーのポリマー鎖構造を示す線図。

##### 【図2】

エルビウム発色団3-準位モデルのエネルギー準位図。

##### 【図3】

Reフルオロポリマーにおける光エネルギー移動を示す図。

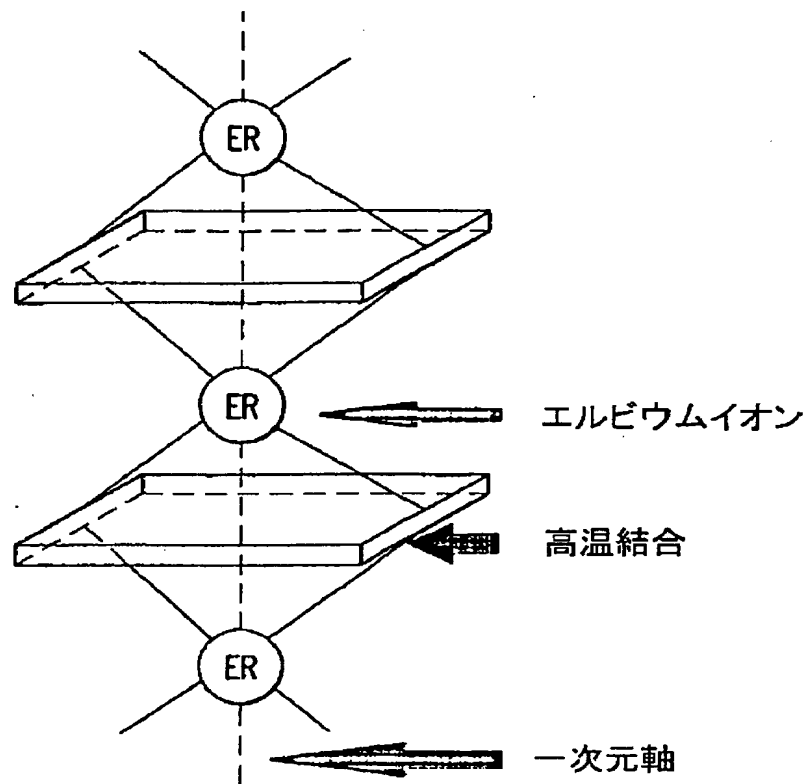
##### 【図4】

ピコセカント蛍光及び放射寿命の測定装置を示す図。

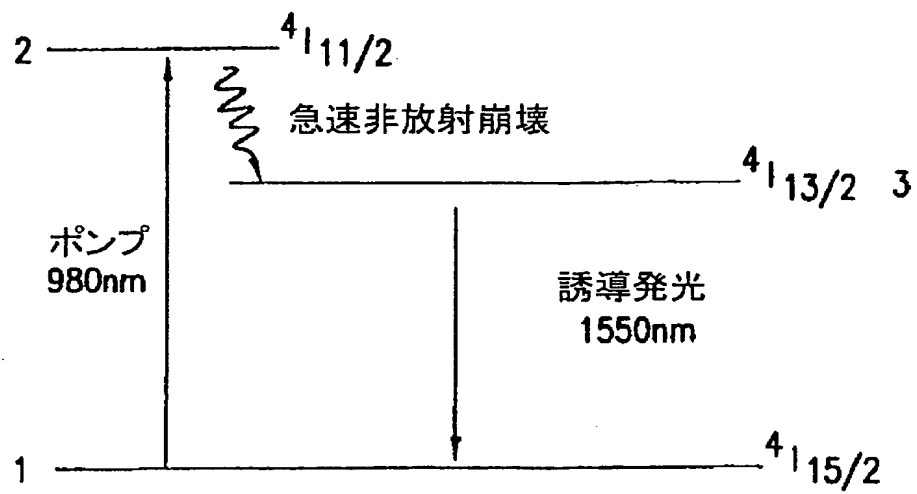
##### 【図5】

標準シリコンVSLIプロセス工程を用いたポリマーチャンネル導波路の製造を示す図。

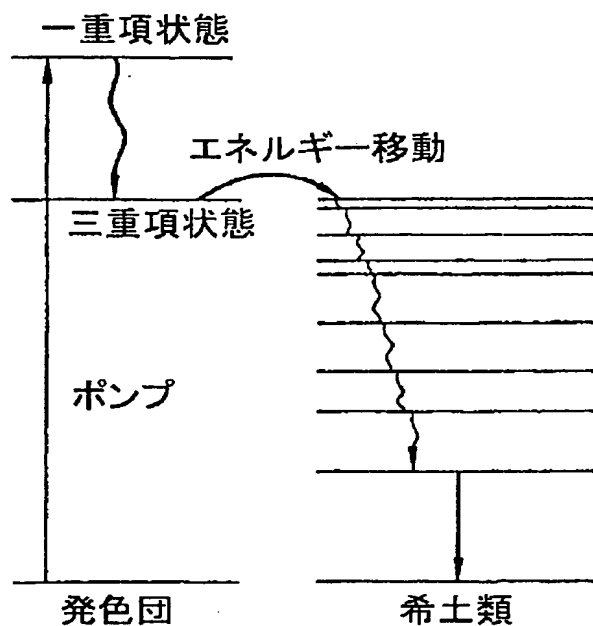
【図1】



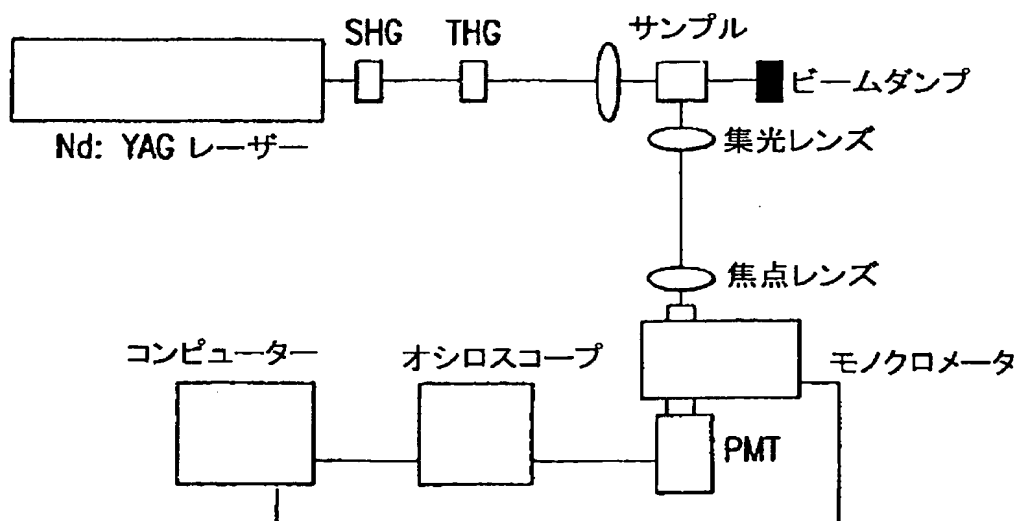
【図2】



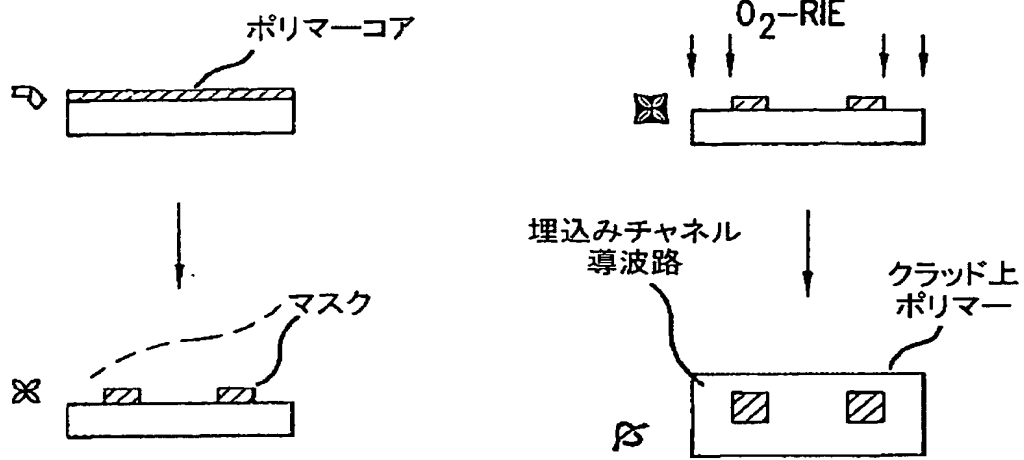
【図3】



【図4】



【図5】





## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US00/02536

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H01S 03/00; C08F 118/00 US CL : 428/421; 525/255, 276; 526/245; 359/341 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 359/341; 428/421; 525/255, 276; 526/245 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NONE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4,962,995 A (ANDREWS ET AL) 16 OCTOBER 1990, WHOLE DOC.	1-11
A	US 5,338,607 A (KAWAMOTO ET AL) 16 AUGUST 1994, WHOLE DOC.	1-11
A	US 5,755,998 A (YAMAZAKI ET AL) 26 MAY 1998, WHOLE DOC.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See parent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date obtained "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 JULY 2000		Date of mailing of the international search report 06 SEP 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer MARK HELLNER Telephone No. (703) 306-4155

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)\*

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ノーウッド、ロバート・エー  
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州  
19380 ウェスト・チェスター、ウォータ  
ーウィロー・ロード 114

(72)発明者 ガオ、レンユアン  
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州  
19355 フレイザー、ナンバー501、ランカ  
スター・アベニュー 333

(72)発明者 バナッカル、アンナ  
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州  
19115 フィラデルフィア、バイン・ロー  
ド 9203

Fターム(参考) 4J002 BD15X BG08X CM04X CP08X  
CQ01W DL006 GP02  
4J030 CA01 CB38 CC05 CD11 CE02  
CF09 CG06  
5F072 AB09 AK06 RR01 YY17